(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2019 (24.10.2019)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/201649 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09J 123/14 (2006.01) *C08F 210/06* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/058834

(22) Internationales Anmeldedatum:
08. April 2019 (08.04.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 109 269.5
18. April 2018 (18.04.2018) DE

(71) Anmelder: **CLARIANT PLASTICS & COATINGS LTD** [CH/CH]; Rothausstr. 61, 4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder: **SCHWABE, Jeremia**; Beethovenstr. 8, 86150 Augsburg (DE). **HAUCK, Erik**; Rodalber Str. 120, 66953 Pirmasens (DE). **HOHNER, Gerd**; Bei St. Barabara 2, 86152 Augsburg (DE).

(74) Anwalt: **KUBA, Stefan**; Arabellastr. 4a, 81925 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title:** PERMANENTLY TACKY ADHESIVES WITH IMPROVED ENVIRONMENTAL COMPATIBILITY

(54) **Bezeichnung:** DAUERKLEBRIGE HAFTKLEBSTOFFE MIT VERBESSERTER UMWELTVERTRAEGLICHKEIT

(57) **Abstract:** The invention relates to resin- and mineral oil-free adhesives, comprising 55 - 100 wt.% of a copolymer of propylene and one or more additional monomers selected from the group of ethylene and 1-olefins with 4 to 20 C atoms, wherein the copolymer is produced using metallocene catalyzers. The invention is characterized by a. a melt viscosity at 170 °C of 20 to 8000 mPas (DIN 53019); b. a density of 0.84 to 0.90 g/cm3 (23°C, ISO 1183); c. a glass transition temperature of less than -30°C (DIN EN ISO 11357-2:2014); and d. a melting point, measured according to ASTM D97, of less than 50 °C. The adhesives are suitable as pressure-activated adhesives by virtue of their tacky properties.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung sind harz- und mineralölfreie Haftklebemassen, umfassend 55 – 100 Gew.-% eines Copolymers des Propylens und eines oder mehreren weiteren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe aus Ethylen und 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wobei das Copolymer mithilfe von Metallocen-Katalysatoren hergestellt wurde und gekennzeichnet ist durch a. eine Schmelzviskosität bei 170°C von 20 bis 8000 mPas (DIN 53019); b. eine Dichte von 0.84 bis 0.90 g/cm3 (23°C, ISO 1183); c. eine Glasübergangstemperatur von weniger als -30°C (DIN EN ISO 11357-2:2014); und d. einen Fließpunkt, gemessen nach ASTM D97, von kleiner als 50 °C, die sich auf Grund ihrer dauerklebrigen Eigenschaften als druckaktivierte Haftklebstoffe eignen.

WO 2019/201649 A1

Dauerklebrige Haftklebstoffe mit verbesserter Umweltverträglichkeit

Die Erfindung betrifft harz- und mineralölfreie Haftklebstoffe zur Verklebung von Substraten, wobei die Haftklebstoffe ein Copolymer des Propylens enthalten, welches mit Metallocenkatalysatoren hergestellt wurde.

Haftklebstoffe (pressure sensitive adhesives bzw. PSAs) sind geeignet, um Klebeverbindungen zwischen den Oberflächen von Fügenteilen aus diversen Materialien (Substrate) herzustellen. Hierbei werden die Substrate, auch solche mit niedriger Oberflächenenergie, benetzt und durch leichten Druck der Fügeteile gegeneinander zusammengefügt. Die auf physikalischen Grundlagen beruhende Klebewirkung ist meist reversibel und kann dann ohne Zerstörung der Substrate gelöst werden.

Die Anwendungsmöglichkeiten von Haftklebemassen sind sehr vielseitig. Sie werden insbesondere für Klebeverbindungen eingesetzt, die reversibel sind und keine Klebstoffrückstände auf dem Substrat hinterlassen, wie z.B. Schutzfolien, Maler-Kreppbänder, Notiz-Zettel, Etiketten, Heftpflaster und Bastelartikel. Unter Umständen sind aber auch permanente Verklebungen realisierbar, wie z.B. bei Sicherheitsetiketten, Sicherheitsumschlägen, Sicherheitsbeuteln, Folienklebebändern, Filtern, Verpackungen, Hygieneartikel und Verklebungen im Automobilbereich oder Bau.

Die Verarbeitung von Haftklebstoffen insbesondere der Auftrag auf die entsprechenden Substrate kann durch diverse Verfahren realisiert werden, so z.B. aus der Schmelze, aus einer wässrigen Dispersion oder aus einer Lösung unter Verwendung organischer Lösemittel.

Haftklebemassen, die aus der Schmelze aufgetragen werden, gehören zu den Schmelzklebern, die durch Schmelzen der Klebemasse in einen Zustand versetzt werden in dem sie sich leicht auf die zu verklebenden Substrate applizieren und verkleben lassen. Im Gegensatz zu konventionellen Schmelzklebern, zeichnen sich Haftklebstoffe jedoch durch eine unendlich lange offene Zeit, d.h. die Zeitspanne in

der der Klebstoff zum Verkleben eingesetzt werden kann, aus. Dies resultiert in einer Dauerklebrigkeit bei Raumtemperatur. Im Gegensatz dazu besitzt ein konventioneller Schmelzkleber eine relativ kurze offene Zeit und geht nach dem Abkühlen eine irreversible Verbindung mit dem Substrat ein.

Die Dauerklebrigkeit von Haftklebemassen lässt sich mittels einer physikalischen Kenngröße, nämlich dem „Dahlquist-Kriterium“, qualitativ beschreiben. Es stellt ein rheologisches Kriterium für die Klebrigkeit dar und lässt sich aus oszillatorischen Rheometer-Experimenten ableiten. Durch einen Frequenzsweep bei gegebener Temperatur (hier 25°C) lässt sich der Speichermodul des Klebstoffes bestimmen. Ist der Speichermodul bei 25°C und 1 Hz größer als 10^5 Pa, so ergibt sich keine Klebrigkeit (S.S Heddleson et. Aa; Cereal. Chem 70(6) 744; 1993). Weisen Klebstoffe ein Speichermodul < 10^5 Pa auf, so besteht Dauerklebrigkeit, wie sie für Haftklebstoffe charakteristisch ist.

Um die Dauerklebrigkeit einer Haftklebemasse realisieren zu können, bestehen Haftklebemassen aus einer Formulierung, die sich aus einem kohäsiven Basispolymer, einem adhäsiven Klebrigmacher, gegebenenfalls in Verbindung mit einem Weichmacher, sowie weiteren Zusätzen zusammensetzt.

Als kohäsives Basispolymer werden Polymere wie z.B. Natur- und Synthesekautschuke, Polyacrylate, Polyisobutylene, Polyolefine, Polyester, Polychroprene, Polyvinylether, Polyurethane, Styrol-Butadien- oder Styrol-Isobuten-Blockcopolymere verwendet. Diese Basispolymere sorgen in der Regel für die kohäsive Wirkung des Klebstoffsystems.

Die adhäsive Wirkung des Klebrigmachers von Haftklebemassen wird in erster Linie von Harz-Komponenten bestimmt. Diese Harze sind niedermolekulare Produkte aus dem C5- oder C9-Strom der Erdölaufbereitung, enthalten oft Aromaten und haben für gewöhnlich eine Glasübergangstemperatur, die über Raumtemperatur liegt.

Somit erhöht die Beimischung von Harzen in Schmelzklebstoffformulierungen die Glastemperaturen der Formulierungen, sodass entsprechende Klebstoffe unter verringerter Kälteflexibilität leiden und das Verwendungsfenster bezüglich Temperatur eingeschränkt ist.

Harze weisen üblicherweise Dichten von z.T. mehr als 1 g/cm^3 auf. Die Verwendung solcher Harze in Schmelzklebstoffformulierungen sorgt daher für eine Erhöhung der

Dichte, insbesondere in Polyolefin-Formulierungen. Dadurch wird bei konstantem Appliziervolumen, mehr Klebstoff nach Gewicht benötigt, was sowohl einen negativen Kostenfaktor darstellt als auch ein höheres Gewicht der geklebten Substrate bedeutet.

Als Harze kommen Polyterpen-Harze, natürliche und modifizierte Kolophoniumharze, insbesondere Harzester, Glycerinester von Baumharzen, phenolmodifizierte Pentaerythrolester und phenolmodifizierte Terpen-Harze zum Einsatz. Solche Harztypen enthalten reizende/gesundheitsbedenkliche Stoffe wie Abietinsäure und können Allergien auslösen, weshalb sie für Anwendungen im Hygienebereich, für Lebensmittelverpackungen und im medizinischen Bereich fragwürdig sind.

Der Weichmacher in der Klebstoffformulierung dient der Viskositätsabsenkung der Klebstoffzusammensetzung und damit ihrer besseren Verarbeitbarkeit und Applikationsfähigkeit. In der Regel enthalten dauerklebrige Haftklebemassen Mineralöle als Weichmacher, zum Teil in bedeutender Menge.

Mineralöle sind erdölbasiert und enthalten dementsprechend paraffinische, naphtenische, aromatischen und polycyclische Verbindungen, sowie leichtflüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds: VOC), die zu einer erhöhten Belastung der Raumluft beitragen. Die auch als MOSH und MOAH (mineral oil saturated hydrocarbons bzw. mineral oil aromatic hydrocarbons) in Mineralölen enthaltenen Verbindungen werden wegen ihrer Neigung, in menschlichem Gewebe zu kumulieren, als toxikologisch riskant eingestuft. Mineralöle sind für gewöhnlich schlecht in Klebstoffformulierung eingebunden und neigen deshalb zu verstärkter Migration. Aus diesen Gründen sind für Lebensmittelverpackungen sowie verklebte Hygieneprodukte mineralölfreie Formulierungen wünschenswert.

In US6987142 werden druckaktivierte Haftklebemassen auf Basis von Styrol-Block-Copolymeren beschrieben, die als Klebrigmacher Harze und als Weichmacher Mineralöle enthalten.

EP1353997B1 beschreibt Schmelzklebemassen aus amorphen Ethylen/Propylen-Copolymeren, nicht stereoregulären Polypropylen-Homopolymeren und ggf. Klebrigmachern. Die genannten Ethylen-Propylen-Copolymere sind bevorzugt nicht mit Metallocen-Katalysatoren hergestellt und weisen bevorzugte Glasübergangstemperaturen zwischen -33 und -23 °C auf. Die Polypropylen-Homopolymeren sind bevorzugt mit Metallocenkatalysatoren hergestellt, weisen

Schmelzviskositäten bei 190°C von > 50.000 mPas und Glasübergangstemperaturen zwischen -15 und +10°C auf.

EP1788056 beschreibt die Verwendung von Polyolefinwachsen in Heißschmelzklebemassen, wobei die Heißschmelzklebemasse mindestens 60% eines oder mehrerer, ataktischer amorpher Polyalphaolefine und bis zu 40% isotaktischer Homo- und/oder Copolymerwachse aus den Monomeren Ethylen oder Propylen und/oder höherer linearer oder verzweigter alpha-Olefine mit 4 bis 20 C-Atomen aufweist.

Es ist bekannt, dass sich Polyolefine, die mit Metallocenkatalysatoren hergestellt wurden, in ihrer Struktur von Polyolefinen unterscheiden, die nach anderen Insertionsmechanismen, beispielsweise mit Ziegler-Natta-Katalysatoren, hergestellt wurden. Diese Unterschiede können z. B. den Comonomereinbau oder die Molmassenverteilung betreffen. In aller Regel ist es jedoch nicht möglich, derartige spezifische Unterschiede auf die Verschiedenheit der anwendungstechnischen Eigenschaften zu übertragen.

US2004/0127614A1 beschreibt Haftklebeformulierungen, die mit Metallocen-katalysatoren hergestellte Polypropylene, sowie Harze und Mineralöle enthalten.

Niedrigmolekulare, amorphe Copolymere aus 1-Olefinen und Ethylen, die mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren hergestellt wurden, sind aus EP200351B2 und EP58677B1 bekannt. Es werden statistische Copolymere aus Ethylen und höheren 1-Olefinen mit C3-C20 beschrieben, die mit verbrückten bzw. unverbrückten Metallocenen vom Typ bis-cyclopentadienyl hergestellt wurden. Die Copolymere eignen sich für die Verwendung in Schmierölen.

US2017088754A1 beschreibt amorphe Poly-alpha-Olefine (APAO) aus Ethylen und höheren 1-Olefinen, insbesondere Propylen, Butylen, 1-Hexen, die mit heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt wurden und für Heißschmelzklebe-formulierungen verwendet werden. Hier werden Klebrigmacher für die Verbesserung der Eigenschaften eingesetzt.

Wachsartige Copolymere aus Propylen und Ethylen, die mit Metallocenkatalysatoren hergestellt wurden und teilkristallinen Charakter aufweisen, sind aus EP0384264A1 bekannt.

Es besteht über den Stand der Technik hinaus Bedarf an verbesserten Klebstoffformulierungen für PSAs, die weder Harze noch Mineralöle enthalten und damit eine verbesserte Umweltverträglichkeit, ein geringeres Kostenniveau und ein ggf. geringeres Gewicht aufweisen.

Es wurde überraschend gefunden, dass bestimmte, mit Metallocenkatalysatoren hergestellte Copolymere des Propylens, besonders für die Anwendung in Haftklebstoffen geeignet sind, ohne dass Harze und Mineralölzusätze erforderlich sind.

Harze im Sinne der Erfindung sind niedermolekulare Produkte aus dem C5- oder C9-Strom der Erdölaufbereitung, enthalten Aromaten und haben eine Glasübergangstemperatur, die über Raumtemperatur liegt. Harz- und Mineralölfrei im Sinne der Erfindung bedeutet, dass der Harz- bzw. Mineralölanteil jeweils unter 1 Gew.-% bezogen auf die erfindungsgemäße Haftklebemasse liegt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind harz- und mineralölfreie Haftklebemassen, umfassend 55 - 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 – 95 Gew.-% mindestens eines Copolymers des Propylens und eines oder mehrerer weiterer Monomere, ausgewählt aus der Gruppe aus Ethylen und 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen. Die erfindungsgemäße Haftklebemasse kann optional ein weiteres Polymer umfassen. Das Copolymer des Propylens wird mithilfe von Metallocen-Katalysatoren hergestellt und ist gekennzeichnet durch

a. eine Schmelzviskosität bei 170°C von 20 bis 8000 mPas (DIN 53019), bevorzugt von 30 bis 5000 mPas, besonders bevorzugt von 50 bis 3000 mPas,
b. eine Dichte von 0,84 bis 0,90 g/cm^3 (23°C, ISO 1183), bevorzugt von 0,85 bis 0,89 g/cm^3,
c. eine Glasübergangstemperatur von weniger als -30°C (DIN EN ISO 11357-2:2014), besonders bevorzugt von weniger als - 35 °C, ganz besonders bevorzugt von weniger als - 40 °C, und
d. einen Fließpunkt, gemessen nach ASTM D97, von kleiner als 50 °C, bevorzugt von kleiner als 40 °C.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen das erfindungsgemäße Copolymer des Propylens eine Schmelzenthalpie, gemessen nach ISO 11357-2, von 0 bis 50 J/g, bevorzugt von 0 bis 30 J/g, besonders bevorzugt von 0 bis 20 J/g auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das für die erfindungsgemäße Haftklebemasse verwendete Copolymer des Propylens aus 70 bis 95 Gew.-% Propylen und aus 5 - 30 Gew.-% Ethylen.

Bevorzugt umfasst die erfindungsgemäße Haftklebemasse neben dem Copolymer des Propylens auch 0 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 45 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Polymere,

die ausgewählt sind aus der Gruppe der folgenden Polymertypen:

- Weitere Polyolefine:
  Die weiteren Polyolefine können durch Polymerisation von beliebigen unpolaren oder polaren, verzweigten oder unverzweigten Olefinen oder Kombinationen aus diesen erhalten werden. Die Herstellung der Polyolefine kann nach ionischen, radikalischen oder Insertionsmechanismen erfolgen. Bevorzugt sind unpolare Monomere unter Verwendung von Ziegler-Natta- oder Metallocenkatalysatoren zur Herstellung der Polyolefine. Besonders geeignet sind niedermolekulare teilkristalline Homo- oder Copolymere, wie sie sich beispielsweise unter dem Namen Licocene® des Herstellers Clariant im Handel befinden. Weiterhin bevorzugt sind Copolymere des Ethylens mit Propylen oder auch höheren α-Olefinen wie 1-Buten oder 1-Octen, bekannt etwa unter Handelsnamen wie z. B. Versify®, Infuse®, Affinity®, Licocene® oder Engage® (Dow Chemical Comp.) bzw. Vistamaxx® oder Exact® (Exxon Mobil Chemical) oder Vestoplast (Evonik) oder Eastoflex (Eastman). Außerdem bevorzugt sind Blockcopolymere aus Styrol und Dienen wie Isopren oder Butadien, gegebenenfalls mit Anteilen von Ethylen (SIS, SBS, SEBS, SEP). Weiterhin bevorzugt sind sogenannte amorphe Poly-alpha-Olefine (APAO), ataktisches Polypropylen (APP) oder Polyisobuten (PIB).

- Natur- oder Synthesekautschuke, Polyacrylate, Polyester, Polychloroprene, Polyvinylether und/oder Polyurethane;

- unpolare Wachse wie z.B. Polyethylen- oder Polypropylenwachse, Paraffinwachse wie z.B. Fischer-Tropsch-Paraffine, mikro- oder makrokristalline Paraffine, polare Wachse wie z. B. oxidierte oder mit polaren Olefinen gepfropfte Polyolefinwachse, Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachse und/oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymerwachse,

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Haftklebemassen organische oder anorganische Pigmente, Füllstoffe, Flammschutzmittel, Stabilisatoren, Antistatika, Antioxidantien und Lichtschutzmittel enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den weiteren Polymeren um weitere Polyolefine, gekennzeichnet durch

a. eine Glasübergangstemperatur von weniger als -15°C (DIN EN ISO 11357-2:2014),
b. eine Schmelzviskosität bei 170°C von weniger als 50.000 mPas (DIN 53019), und
c. einen Fließpunkt von größer als 50°C (ASTM D97).

Besonders bevorzugt handelt es sich dabei um Copolymere des Ethylens oder Propylens wie z. B. Licocene® (Clariant), Versify®, Infuse®, Affinity® oder Engage® (Dow Chemical Comp.) bzw. Vistamaxx® oder Exact® (Exxon Mobil Chemical) oder Vestoplast (Evonik) oder Eastoflex (Eastman).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen Haftklebemassen ein Dahlquist Kriterium von $G' \leq 105$ Pa bei 25°C und 1 Hz auf.

Das Dahlquist-Kriterium stellt ein rheologisches Kriterium für die Klebrigkeit dar und lässt sich aus oszillatorischen Rheometer-Experimenten ableiten. Durch einen Frequenzsweep bei gegebener Temperatur (hier 25°C) lässt sich der Speichermodul des Klebstoffes bestimmen. Ist der Speichermodul bei 25°C und 1 Hz größer als 10^5 Pa, so ergibt sich keine Klebrigkeit (S.S Heddleson et. Aa; Cereal. Chem 70(6) 744; 1993). Weisen Klebstoffe ein Speichermodul kleiner als 10^5 Pa auf, so besteht Dauerklebrigkeit, wie sie für Haftklebstoffe charakteristisch ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Copolymere des Propylens polar modifiziert. Polare Modifizierungen von Polyolefinen lassen sich bekannterweise aus unpolaren Polyolefinen durch Oxidation mit

sauerstoffhaltigen Gasen wie Luft, oder durch polymeranaloge Reaktionen mit polaren Monomeren wie etwa α,β-ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivaten wie Arylsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid sowie ungesättigten Organosilanverbindungen wie Alkoxyvinylsilanen herstellen. Polare Modifizierungen von Polyolefinen durch Luft-Oxidation sind in EP0890583A1, die Funktionalisierung durch Pfropfung beispielsweise in US5998547A beschrieben.

Zur Herstellung der für die erfindungsgemäßen Haftklebemassen verwendeten Copolymere des Propylens werden Metallocenkatalysatoren verwendet, die aus chiralen oder nichtchiralen Übergangsmetallverbindungen der Formel M^1L_x bestehen. Die Übergangsmetallverbindung M^1L_x enthält mindestens ein Metallzentralatom M^1, an das mindestens ein π-Ligand L, z. B. ein Cyclopentadienylligand gebunden ist. Darüber hinaus können Substituenten, wie z. B. Halogen-, Alkyl-, Alkoxy- oder Arylgruppen an das Metallzentralatom M^1 gebunden sein. M^1 ist bevorzugt ein Element der III., IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, wie Ti, Zr oder Hf. Unter Cyclopentadienylligand sind unsubstituierte Cyclopentadienylreste und substituierte Cyclopentadienylreste wie Methylcyclopentadienyl-, Indenyl-, 2-Methylindenyl-, 2-Methyl-4-phenylindenyl-, Tetrahydroindenyl- oder Octahydrofluorenylreste zu verstehen. Die π-Liganden können verbrückt oder unverbrückt sein, wobei einfache und mehrfache Verbrückungen - auch über Ringsysteme - möglich sind. Zur Aktivierung der Einzentren-Katalysatorsysteme werden geeignete Cokatalysatoren eingesetzt, z.B. aluminiumorganische Verbindungen, insbesondere Alumoxane oder auch aluminiumfreie Systeme. Beispiele für Metallocenkatalysatoren, deren Aktivierung und Handhabung für die Polymerisation sind z.B. in EP 0384264 bzw. EP 0571882 beschrieben. Die Bezeichnung Metallocen umfasst auch Verbindungen mit mehr als einem Metallocenfragment, sogenannte mehrkernige Metallocene. Diese können beliebige Substitutionsmuster und Verbrückungsvarianten aufweisen. Die einzelnen Metallocenfragmente solcher mehrkernigen Metallocene können sowohl gleichartig als auch voneinander verschieden sein. Beispiele für solche mehrkernigen Metallocene sind z. B. beschrieben in EP 0632063.

Je nach Verfahren können auch geträgerte Einzentren-Katalysatoren zur Anwendung kommen. Bevorzugt sind Katalysatorsysteme, bei welchen die Restgehalte von

Trägermaterial und Cokatalysator eine Konzentration von 100 ppm im Produkt nicht überschreiten.

Die für die erfindungsgemäßen Haftklebemassen verwendeten Copolymere des Propylens können in der Formulierung sowohl die Funktion des Basispolymers übernehmen, als auch die Funktionen von Weich- und Klebrigmacher ersetzen. Dadurch ergeben sich mehrere Vorteile für den Anwender. Er muss beispielsweise weniger Komponenten schmelzen und mischen, was zu schnelleren und kostengünstigeren Arbeitsprozessen führt. Außerdem lassen sich rein Polyolefin-basierte PSAs darstellen.

Der Einsatz erfindungsgemäßer Copolymere des Propylens als Klebrigmacher anstelle von Harzen und Weichmachern sorgt für eine verbesserte Einbindung dieser in die Polyolefinmatrix, was zu verringerter Migration (kein Durchbluten) und verringerter Bildung von VOCs führt. Die erfindungsgemäßen Copolymere des Propylens verringern zudem die Glasübergangstemperaturen der Klebstoff-Formulierungen. Dadurch wird das Anwendungsspektrum auch bei tiefen Temperaturen möglich bzw. die Kälteflexibilität entsprechender Materialien verbessert.

Die für die erfindungsgemäßen Haftklebemassen verwendeten Copolymere des Propylens weisen typische Dichten von ca. 0.85 g/cm^3 auf. Im Vergleich zu Harzen mit typischen Dichten von ca. 1.0 g/cm^3, wird es durch den Einsatz dieser Copolymere des Propylens möglich gleiche Klebevolumen bei weniger Gewicht aufzutragen. Das reduziert nicht nur die Kosten für den Anwender, sondern sorgt auch für Ressourceneinsparung und leichtere Materialien in der Endanwendung.

Die erfindungsgemäßen Haftklebemassen eignen sich zum Verbinden, also Benetzen und Verkleben von Substraten, insbesondere von solchen mit niedrigenergetischen Oberflächen mit einer Oberflächenenergie bei Raumtemperatur von weniger als 35 mN/m, bevorzugt von weniger als 25 mN/m , wie sie z. B. Substrate aus Teflon oder Substraten mit silikonisierten Oberflächen aufweisen.

Folgende Beispiele sollen die Erfindung näher beschreiben, ohne diese jedoch einzuschränken:

Beispiel 1:

Herstellung eines erfindungsgemäßen Propylen-Ethylen-Copolymeren (in Anlehnung an EP 0384264A1, Beispiele 1 - 16).

Ein trockener 16 dm^3-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 50 dm^3 (entsprechend 3,1 bar) Wasserstoff sowie mit 10 dm^3 flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 30 cm^3 toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad des Methylaluminoxans n=20) sowie 100 g Ethylen zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt.

Parallel dazu wurden 8,0 mg des Metallocens Dimethylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid in 15 cm^3 toluolischer Methylaluminoxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die orangerote Lösung wurde in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf 80 °C erwärmt und durch entsprechende Kühlung während der Polymerisationszeit (60 min) bei dieser Temperatur gehalten. Während der Polymerisationszeit wurden gleichmäßig weitere 330 g Ethylen zudosiert.

Das erhaltene Propylen-Ethylen-Copolymer (Ausbeute 1,95 kg) wies einen Propylengehalt von 79,5 Gew.-% auf. Die Bestimmung erfolgte ^{13}C-NMR-spektroskopisch nach Ser van der Ven, Polypropylene and other Polyolefins, Kap. 13, S. 568f, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo 1990. Das Copolymer zeigte folgende Kennzahlen:

Schmelz-Viskosität bei 170 °C:	210 mPa·s (DIN 53019)
Dichte bei 23 °C:	0.85 g/cm3 (ISO 1183)
Glasübergangstemperatur:	- 48 °C (DIN EN ISO 11357-2:2014)
Schmelzenthalpie:	0 J/g (ISO 11357-3)
Fließpunkt:	24°C (ASTM D97)

Beispiel 2:

Ein trockener 50 dm^3- Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 9 dm^3 Isohexan, 11.9 dm^3 Wasserstoff (entspricht 530 mmol) sowie 1.4 dm^3 Propylen und 140 cm^3 Ethylen befüllt.

Parallel dazu wurden 5.2 mg des Metallocens Dimethylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid in 5 cm^3 toluolischer Methylaluminoxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die orangerote Lösung wurde in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf 105 °C erwärmt und durch entsprechende Kühlung während der Polymerisationszeit (60 min) bei dieser Temperatur gehalten. Während der Polymerisationszeit wurden gleichmäßig weitere 200 g Ethylen zudosiert.

Das erhaltene Propylen-Ethylen-Copolymer (Ausbeute 2.9 kg) wies einen Propylengehalt von 87.1 Gew.-% auf. Die Bestimmung erfolgte ^{13}C-NMR-spektroskopisch nach Ser van der Ven, Polypropylene and other Polyolefins, Kap. 13, S. 568f, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo 1990. Das Copolymer zeigte folgende Kennzahlen:

Schmelz-Viskosität bei 170°C:	4500 mPa·s (DIN 53019)
Dichte bei 23 °C:	0.86 g/cm3 (ISO 1183)
Glasübergangstemperatur:	-38 °C (DIN EN ISO 11357-2:2014)
Schmelzenthalpie:	10 J/g (ISO 11357-3)
Fließpunkt:	45°C (ASTM D97)

Gemäß den Tabellen 1 und 2 wurden Schmelzmischungen der Komponenten durch homogenes Verrühren bei 170°C hergestellt und die Schmelzviskosität und Dichte der resultierenden Haftklebemasse bestimmt. In den Vergleichsformulierungen wurden Harze eingesetzt, die unter den Handelsnamen, Regalite®, Sukorez® (Kolon) Kristalex®, Eastotac®, Piccotac® (Eastman Chemical Company) oder Escorez® (Exxon Mobil) erhältlich sind.

In verschiedenen Versuchen wurde die Klebwirkung der erfindungsgemäßen Heißschmelzklebemasse qualitativ ermittelt.

Hierbei wurde die erfindungsgemäße Haftklebemasse durch Aufschmelzen und Homogenisieren der Materialien bei 200°C und anschließendem Applizieren (Rakeln) bei 180°C auf ein Substrat aufgebracht. Nach 24h wurde dieses so beschichtete Substrat mit einem zweitem Substrat aus demselben oder aus einem anderen Material durch Zusammendrücken der zu verbindenden Seiten verklebt. Nach einer Wartezeit

von 5 min wurden die Haftklebeeigenschaften beurteilt, indem die beiden Substrate wieder voneinander gelöst wurden. Hierbei wurde unterschieden, ob die Verklebung

a) adhäsiv lösbar (A) war (d.h. die Klebeverbindung löst sich auf der Substratseite) oder
b) kohäsiv trennbar (C) war (d.h. die Klebeverbindung löst sich innerhalb der Klebstoffphase und es verbleiben Klebstoffreste auf beiden Substratseiten), oder
c) ob es zu einem Materialversagen (M) kam, was eine Zerstörung des Substrats bedeutet, bevor die Klebeverbindung gelöst wird, d.h. die Klebeverbindung ist kohäsiv und adhäsiv stärker als die Substrate.
d) War keine druckaktivierte Verklebung möglich, da die Haftklebemasse nicht durch leichten Daumendruck aktiviert werden konnte, so wurde die Kennzeichnung (D) vergeben.

Des Weiteren wurde die Klebrigkeit (Tack) der Haftklebemasse durch einen haptischen Vergleich bewertet und in die folgenden Kategorien unterteilt: a) deutlich, aggressiv; b) kaum ausgeprägt; c) nicht vorhanden.

Die Bestimmung der offenen Zeit erfolgte durch Aufschmelzen und Homogenisieren der Materialien bei 200°C. Bei 180°C wird auf Karton appliziert (gerakelt) und alle 5s ein Kartonpapierstreifen durch Daumendruck aufgeklebt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis der Karton nicht oder nur noch wenig klebt. Die gemessene Zeit ab Applikation bis der Karton nicht mehr klebt, ist die offene Zeit.

Tab. 1 Anwendungsbeispiele (erfindungsgemäß) / (Einsatzmengen in Gew.-%)

	AE 1	AE 2	AE 3	AE 4	AE 5	AE 6	AE 7	AE 8	AE 9	AE 10	AE 11
Polyolefin (erf.1)	75	70	50	65	65	80	90	100			
Polyolefin (erf.2)									100	70	50
Versify 4301	15	20		20	20	20	10			30	
Vestoplast 703	10										
Vestoplast 828		10									
Eastoflex 1060			50	15							50
Vestoplast 608					15						
Viskosität@170°C [mPa·s]	1814	7332	1673	5025	4721	3606	862	200	8120	7200	8100
Dichte [g/cm3]	0.854	0.853	0.857	0.853	0.854	0.854	0.854	0.851	0,85	0.858	0.854
Dahlquist Krit. erfüllt	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes
Offene Zeit	Endless	Endless	Endless	Endless	Endless	Endless	Endless	Endless	Endless	Endless	endless
Klebeig. Glas / PET	A	A	C	A	A	C	C	C	C	A	C
Klebeig. PP / PP	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
Klebeig. PE / PE	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
Klebeig. Papier / Papier	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
Klebeig. Silikonpapier / Silikonpapier	M	C	C	C	C	M	M	C	M	M	C
Klebrigkeit	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

Bewertung Klebung: A) adhesiv lösbar C) kohäsiv trennbar M) Materialversagen D) keine druckaktivierte Verklebung möglich.

Bewertung Klebrigkeit: a) deutlich, aggressiv b) kaum ausgeprägt c) nicht vorhanden.

Tab. 2 Vergleichsbeispiele (nicht erfindungsgemäß) / (Einsatzmengen in Gew.-%)

	AV1	AV2	AV3	AV4	AV5	AV6	AV7
Polyolefin (erf. 1)	45	45	45	70			55
Polyolefin (erf. 2)					45	70	
Versify 4200	30				30		
Versify 4301		30		15		15	15
Vistamaxx 6502			30				
Regalite 1100	25	25	25		25		
Sukorez SU 100				15		15	30
Viskosität@170°C [mPa·s]	17230	17953	12357	10023	120.000	40.000	7000 (@150°C)
Dichte [g/cm3]	0.882	0.884	0.882	0.871	0.885	0.872	n.n.
Dahlquist Kriterium erfüllt	no	no	no	no	no	no	no
Offene Zeit [s]	45	30	95	60	120	135	140
Klebeig. Glas / PET	D	D	D	D	D	D	D
Klebeig. PP / PP	D	D	D	D	D	D	D
Klebeig. PE / PE	D	D	D	D	D	D	D
Klebeig. Papier/Papier	D	D	D	D	D	D	D
Klebeig. Silikonpapier / Silikonpapier	D	D	D	D	D	D	D
Klebrigkeit	c	c	c	c	c	c	c

Bewertung Klebung: A) adhesiv lösbar C) kohäsiv trennbar M) Materialversagen D) keine druckaktivierte Verklebung möglich.

Bewertung Klebrigkeit: a) deutlich, aggressiv b) kaum ausgeprägt c) nicht vorhanden.

Mit den erfindungsgemäßen Beispielen konnte gezeigt werden das gleiche oder verschiedenartige Substrate mit Hilfe der erfindungsgemäßen Haftklebemaße reversibel verklebt werden können und sich die Klebeverbindung entweder adhäsiv oder kohäsiv lösen lässt ohne das ein Harz oder Weichmacher eingesetzt werden muss. Diese Eigenschaften kann man sich bei der Realisierung von Druckklebeverbindung zu Nutze machen, wie Sie z.B. für den Einsatz in Lebensmittelverpackungen, Windeln, Damenhygieneprodukten und medizinische Produkten wie z.B. Pflaster erforderlich sind. Die Vergleichsbeispiele zeigen keine Dauerklebrigkeit und kurze offene Zeiten. Die meist relativ hohen Schmelzviskositäten der Vergleichsformulierungen sind für eine Applikation aus der Schmelze nachteilig, da eine hohe Applikationstemperatur erforderlich wäre. Diese führt zu einem erhöhten Energiebedarf und kann zu einem unerwünschten Thermoabbau der Polyolefine führen.

Eingesetzte Rohstoffe:

Vestoplast ® und Eastoflex ® sind amorphe Poly-α-Olefine der Hersteller Evonik bzw.Eastman:

Vestoplast 828: Fließpunkt (ASTM D97) > 150°C

Vestoplast 703 : Fließpunkt (ASTM D97) > 120°C

Eastoflex 1060: Fließpunkt (ASTM D97) > 120°C

Versify® ist ein Ethylen-Copolymer des Herstellers Dow:

Versify 4200: Fließpunkt (ASTM D97) > 150°C

Versify 4301: Fließpunkt (ASTM D97) > 150°C

Vistamaxx® ist ein Propylen-Copolymer des Herstellers ExxonMobil:

Vistamaxx 6502: Fließpunkt (ASTM D97) > 150°C

Sukorez® SU 100 bzw. Regalite® 1010 sind hydrierte Kohlenwasserstoffharze der Hersteller Kolon Ind bzw. Eastman.

Ansprüche

1. Harz- und mineralölfreie Haftklebemasse, umfassend 55 – 99 Gew.-% eines Copolymers des Propylens und eines oder mehrerer weiterer Monomere ausgewählt aus der Gruppe aus Ethylen und 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wobei das Copolymer mithilfe von Metallocen-Katalysatoren hergestellt wurde und gekennzeichnet ist durch

    a. eine Schmelzviskosität bei 170°C von 20 bis 8000 mPas (DIN 53019);
    b. eine Dichte von 0.84 bis 0.90 g/cm^3 (23°C, ISO 1183);
    c. eine Glasübergangstemperatur von weniger als -30°C (DIN EN ISO 11357-2:2014);
    d. einen Fließpunkt, gemessen nach ASTM D97, von weniger als 50 °C

    wobei optional ein weiteres Polymer in der Haftklebemasse enthalten sein kann.

2. Haftklebemasse gemäß Anspruch 1 gekennzeichnet dadurch, dass das Copolymer eine Schmelzenthalpie, gemessen nach ISO 11357-2, von 0 – 50 J/g, bevorzugt von 0 – 30 J/g, besonders bevorzugt von 0 – 20 J/g aufweist.

3. Haftklebemasse gemäß Anspruch 1 oder 2, umfassend 55 - 99 Gew.-% eines Copolymers des Propylens und 1 - 45 Gew.-% mindestens eines weiteren Polymers ausgewählt aus der Gruppe der weiteren Polyolefine, der Wachse, der Natur- oder Synthesekautschuke, der Polyacrylate, der Polyester, der Polychloroprene, der Polyvinylether oder der Polyurethane.

4. Haftklebemasse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mindestens einem weiteren Polymer um mindestens ein weiteres Polyolefin handelt.

5. Haftklebemasse gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Polyolefin

    a. eine Glasübergangstemperatur von weniger als -15°C (DIN EN ISO 11357-2:2014),

b. eine Schmelzviskosität bei 170°C von kleiner als 50.000 mPas (DIN 53019) und
c. einen Fließpunkt von größer als 50°C (ASTM D97)

aufweist.

6. Haftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftklebemasse ein Dahlquist Kriterium von G´ ≤ 105 Pa bei 25°C und 1 Hz aufweist.

7. Haftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer des Propylens aus 70-95 Gew.-% Propylen und aus 5-30 Gew.-% Ethylen hervorgegangen ist.

8. Haftklebemasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer des Propylens eine Schmelzviskosität bei 170°C (DIN 53019) von 30 bis 5000 mPas, besonders bevorzugt von 50 bis 3000 mPas aufweist.

9. Haftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer des Propylens eine Glasübergangstemperatur, gemessen nach DIN EN ISO 11357-2:2014, von weniger als -35 °C aufweist, bevorzugt von weniger als -40 °C.

10. Haftklebemasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer des Propylens einen Fließpunkt, gemessen nach ASTM D97, von kleiner als 40 °C aufweist.

11. Haftklebemasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese organische oder anorganische Pigmente, Füllstoffe, Flammschutzmittel, Stabilisatoren, Antistatika, Antioxidantien und Lichtschutzmittel enthält.

12. Haftklebemasse gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer des Propylens polar modifiziert ist.

13. Verwendung einer Haftklebemasse gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche zum Verbinden von Substraten.

14. Verwendung einer Haftklebemasse gemäß Anspruch 13 zum Verbinden eines Substrats mit einer Oberflächenenergie von weniger als 35 mN/m, bevorzugt von weniger als 25 mN/m, mit einem oder mehreren Substraten mit einer beliebigen Oberflächenenergie.

15. Verwendung einer Haftklebemasse gemäß Anspruch 14 zum Verbinden eines Substrats aus Teflon, oder eines Substrats mit silikonisierter Oberfläche mit einem oder mehreren Substraten mit einer beliebigen Oberflächenenergie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2019/058834

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 123/14(2006.01)i; ***C08F 210/06***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J; C08L; C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1788056 A1 (CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 23 May 2007 (2007-05-23) cited in the application claim 1 tables 2,3	1-15
A	WO 2014205336 A2 (HENKEL US IP LLC [US]) 24 December 2014 (2014-12-24) claims 1,5 tables 1,2 paragraphs [0001], [0015]	1-15
A	EP 2112180 A1 (MITSUI CHEMICALS INC [JP]) 28 October 2009 (2009-10-28) claim 1 tables 1,3 examples 1-4,9-11 paragraph [0072] - paragraph [0079]	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 June 2019	**26 June 2019**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**van Bergen, Marc** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2019/058834

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP 1788056 A1	23 May 2007	DE 102005055018 A1	24 May 2007
		EP 1788056 A1	23 May 2007
		JP 2007138171 A	07 June 2007
		US 2007117894 A1	24 May 2007
WO 2014205336 A2	24 December 2014	BR 112015031395 A2	25 July 2017
		CN 105324451 A	10 February 2016
		EP 3010990 A2	27 April 2016
		JP 2016528323 A	15 September 2016
		US 2016102228 A1	14 April 2016
		WO 2014205336 A2	24 December 2014
EP 2112180 A1	28 October 2009	CN 101578306 A	11 November 2009
		EP 2112180 A1	28 October 2009
		JP 5253183 B2	31 July 2013
		JP WO2008099865 A1	27 May 2010
		KR 20090121326 A	25 November 2009
		TW 200848440 A	16 December 2008
		US 2010093941 A1	15 April 2010
		WO 2008099865 A1	21 August 2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2019/058834

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09J123/14 C08F210/06
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09J C08L C08F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 788 056 A1 (CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]) 23. Mai 2007 (2007-05-23) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 Tabellen 2,3 -----	1-15
A	WO 2014/205336 A2 (HENKEL US IP LLC [US]) 24. Dezember 2014 (2014-12-24) Ansprüche 1,5 Tabellen 1,2 Absätze [0001], [0015] -----	1-15
A	EP 2 112 180 A1 (MITSUI CHEMICALS INC [JP]) 28. Oktober 2009 (2009-10-28) Anspruch 1 Tabellen 1,3 Beispiele 1-4,9-11 Absatz [0072] - Absatz [0079] -----	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Juni 2019	26/06/2019

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	van Bergen, Marc

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2019/058834

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1788056 A1	23-05-2007	DE 102005055018 A1	24-05-2007
		EP 1788056 A1	23-05-2007
		JP 2007138171 A	07-06-2007
		US 2007117894 A1	24-05-2007
WO 2014205336 A2	24-12-2014	BR 112015031395 A2	25-07-2017
		CN 105324451 A	10-02-2016
		EP 3010990 A2	27-04-2016
		JP 2016528323 A	15-09-2016
		US 2016102228 A1	14-04-2016
		WO 2014205336 A2	24-12-2014
EP 2112180 A1	28-10-2009	CN 101578306 A	11-11-2009
		EP 2112180 A1	28-10-2009
		JP 5253183 B2	31-07-2013
		JP WO2008099865 A1	27-05-2010
		KR 20090121326 A	25-11-2009
		TW 200848440 A	16-12-2008
		US 2010093941 A1	15-04-2010
		WO 2008099865 A1	21-08-2008